

(19)

JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 09160048 A

(43) Date of publication of application: 20.06.97

(51) Int. Cl.

G02F 1/1337

(21) Application number: 07321973

(22) Date of filing: 11.12.95

(71) Applicant: JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD

(72) Inventor: NISHIKAWA MICHINORI  
YASUDA YOSHITOMO  
KAWAMURA SHIGEO  
MUTSUKA YASUAKI  
MATSUKI YASUO

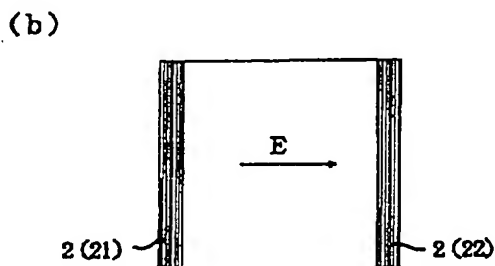
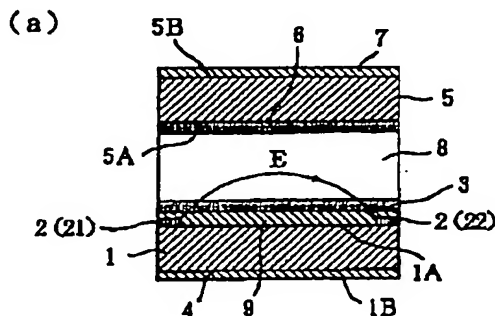
## (54) LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT

## (57) Abstract

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a display element of a transverse electric field control system which has the smaller dependency on visual field angles and with which the good display is assured within the wide visual field angles and after-images are hardly generated on a display screen after voltage release.

**SOLUTION:** A liquid crystal alignment layer 3 is formed on one surface 1A of an electrode substrate 1 provided with electrodes 2 for forming display pixels. A polarizing means 4 is formed on the other surface 1B of the electrode substrate 1. The liquid crystal oriented film 6 is formed on the one surface 5A of a counter substrate 5 arranged to face the electrode substrate 1. A polarizing means 7 is formed on the other surface 5B of the counter substrate 5. A liquid crystal layer 8 is held by the electrode substrate 1 and the counter substrate 5. The electrodes 2 are so constituted as to generate the electric fields nearly parallel with the one surface 1A of the electrode substrate 1 by the voltage impressed from outside. The element is so constituted that the pretilt angle of the liquid crystal molecules by the liquid crystal alignment layer 3 formed on the one surface 1A of the electrode substrate 1 attains  $21^\circ$ .

COPYRIGHT: (C)1997,JPO



(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 F 1/1337	5 2 5		G 0 2 F 1/1337	5 2 5

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平7-321973  
 (22) 出願日 平成7年(1995)12月11日

(71) 出願人 000004178  
 日本合成ゴム株式会社  
 東京都中央区築地2丁目11番24号  
 (72) 発明者 西川 通則  
 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合  
 成ゴム株式会社内  
 (72) 発明者 保田 慶友  
 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合  
 成ゴム株式会社内  
 (72) 発明者 河村 繁生  
 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合  
 成ゴム株式会社内  
 (74) 代理人 弁理士 大井 正彦

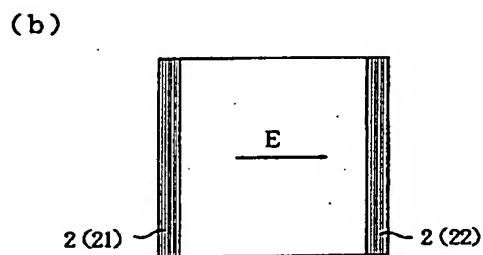
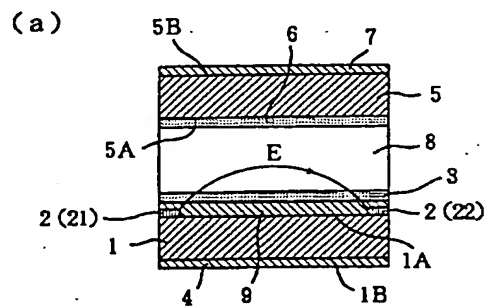
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶表示素子

## (57) 【要約】

【課題】 視野角依存性が小さくて広い視野角範囲において良好な表示を確保することができ、電圧解除後における表示画面に残像を生じさせにくい横電界制御方式の液晶表示素子を提供すること。

【解決手段】 表示画素を形成する電極2が設けられた電極基板1の一面1Aに液晶配向膜3が形成され、当該電極基板1の他面1Bには偏光手段4が形成され、前記電極基板1と対向配置されている対向基板5の一面5Aに液晶配向膜6が形成され、当該対向基板5の他面5Bには偏光手段7が形成され、前記電極基板1と前記対向基板5とにより液晶層8が挟持され、前記電極2は、外部から印加される電圧により、電極基板1の一面1Aに対しほぼ平行な電界を発生するよう構成され、前記電極基板1の一面1Aに形成された液晶配向膜3による液晶分子のプレチルト角が1°以下であることを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 表示画素を形成する電極(2)が設けられた電極基板(1)の一面(1A)に液晶配向膜(3)が形成され、当該電極基板(1)の他面(1B)には偏光手段(4)が形成され、

前記電極基板(1)と対向配置されている対向基板

(5)の一面(5A)に液晶配向膜(6)が形成され、当該対向基板(5)の他面(5B)には偏光手段(7)が形成され、

前記電極基板(1)と前記対向基板(5)とにより液晶層(8)が挟持され、

前記電極(2)は、外部から印加される電圧により、電極基板(1)の一面(1A)に対しほぼ平行な電界を発生するよう構成され、

前記電極基板(1)の一面(1A)に形成された液晶配向膜(3)による液晶分子のプレチルト角が $1^\circ$ 以下であることを特徴とする液晶表示素子。

【請求項2】 電極基板(1)の一面(1A)に形成された液晶配向膜(3)が、脂肪族および/または脂環式テトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物とを反応させて得られるポリアミク酸、当該ポリアミク酸を脱水閉環して得られるイミド化重合体、脂肪族および/または脂環式テトラカルボン酸二無水物とジオキシアネート化合物とを反応させて得られるポリイミドから選ばれる少なくとも1種の重合体からなることを特徴とする請求項1記載の液晶表示素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は液晶表示素子に関する。さらに詳しくは、液晶分子に印加される電界の方向が電極基板の一面に対しほぼ平行となる液晶表示素子であって、視野角依存性が小さく、残像が生じにくくてコントラストの高い優れた表示性能を有する液晶表示素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、液晶表示素子としては、透明電極が設けられている基板(電極基板)の一面にポリイミドなどからなる液晶配向膜を形成して液晶表示素子用基板とし、その2枚を対向配置して、その間隙内に正の誘電異方性を有するネマチック型液晶よりなる液晶層を形成してサンドイッチ構造のセルとし、電極基板の基板面に対してほぼ垂直方向の電界を液晶分子に印加させて駆動する方式による液晶表示素子が知られている。

【0003】また、最近において、液晶分子に印加する電界を発生させるための電極を一方の基板のみに設け、この基板(電極基板)の一面と、他方の基板(対向基板)の一面とに液晶配向膜を形成し、両者の基板を対向配置して、電極基板と対向基板との間隙内に液晶層を形成してサンドイッチ構造のセルとし、電極基板の一面に対してほぼ平行方向の電界を液晶分子に印加させて駆動

する方式(以下「横電界制御方式」ともいう。)を採用した液晶表示素子が紹介されている(例えば「Asia Display '95」577頁参照)。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】横電界制御方式による液晶表示素子は、従来の液晶表示素子に比べて視野角依存性が小さいという利点を有している。しかしながら、この方式において良好な視野角特性を得るための種々の条件については現在のところ知見が少なく、良好な表示状態を確保することのできる視野角範囲は、未だ狭いものである。

【0005】また、液晶表示素子における画像表示時(電圧印加時)に発生し、液晶配向膜に吸着されて保持されたイオン性電荷が、画像消去後(電圧解除後)においても液晶配向膜から脱着されず、電圧解除後における液晶配向膜に大きな電圧が残留し、この残留電圧がそのまま液晶層に印加されて、電圧解除後における表示画面に残像を生じさせる、という問題がある。表示画面に残像が生じる場合には、電圧の印加時と解除時における明暗の差が小さくなり、良好なコントラストが得られない。

【0006】本発明の第1の目的は、視野角依存性が小さく、広い視野角範囲において良好な表示状態を確保することができる横電界制御方式の液晶表示素子を提供することにある。本発明の第2の目的は、電圧解除後において、液晶配向膜に蓄積されたイオン性電荷を迅速に脱着させることができ、電圧解除後における表示画面に残像を生じにくく、コントラストの高い横電界制御方式の液晶表示素子を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の液晶表示素子は、表示画素を形成する電極(2)が設けられた電極基板(1)の一面(1A)に液晶配向膜(3)が形成され、当該電極基板(1)の他面(1B)には偏光手段(4)が形成され、前記電極基板(1)と対向配置されている対向基板(5)の一面(5A)に液晶配向膜(6)が形成され、当該対向基板(5)の他面(5B)には偏光手段(7)が形成され、前記電極基板(1)と前記対向基板(5)とにより液晶層(8)が挟持され、前記電極(2)は、外部から印加される電圧により、電極基板(1)の一面(1A)に対しほぼ平行な電界を発生するよう構成され、前記電極基板(1)の一面(1A)に形成された液晶配向膜(3)による液晶分子のプレチルト角が $1^\circ$ 以下であることを特徴とする。

【0008】本発明の液晶表示素子においては、電極基板(1)の一面(1A)に形成された液晶配向膜(3)が、① 脂肪族および/または脂環式テトラカルボン酸二無水物(以下「特定テトラカルボン酸二無水物」ともいう。)とジアミン化合物とを反応させて得られるポリアミク酸、② 当該ポリアミク酸を脱水閉環して得

られるイミド化重合体、③ 特定テトラカルボン酸二無水物とジイソシアネート化合物とを反応させて得られるポリイミドから選ばれる少なくとも1種の重合体からなることが好ましい。

#### 【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明の液晶表示素子について詳細に説明する。図1は、本発明の液晶表示素子の主要部の構成を示し、(a)はセル側断面図、(b)はセル正面図である。同図において、1は電極基板、2は電極基板1の一面1A側に設けられて表示画素を形成する電極(共通電極21、画素電極22)、9は窒化シリコン、架橋性樹脂などからなる絶縁膜、3は絶縁膜9上に形成された液晶配向膜、4は電極基板1の他面1B側に設けられた偏光板、5は電極基板1と対向配置されている対向基板、6は対向基板5の一面5Aに形成された液晶配向膜、7は対向基板5の他面5B側に設けられた偏光板、8は、電極基板1と対向基板5とにより挟持されている液晶層である。

【0010】ここに、電極基板1および対向基板5としては、例えばフロートガラス、ソーダガラスなどのガラス；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネートなどのプラスチックからなる透明基板を用いることができる。

【0011】表示画素を形成する電極2は、外部から印加される電圧により、電極基板1の一面1Aに対しほぼ平行な電界Eを発生するように構成されている。なお、横電界制御方式における電極2は透明性を有する必要はなく、クロム電極などの金属電極を使用することもできる。

【0012】電極基板1における液晶配向膜3および対向基板5における液晶配向膜6は、液晶層8を構成する液晶分子を配向させる機能を有する膜である。液晶配向膜3は、絶縁膜9上に液晶配向剤を塗布して樹脂膜を形成し、当該樹脂膜の表面にラビング、紫外線照射などによる配向処理を行うことにより形成することができる。また、液晶配向膜6は、対向基板5の一面5Aに液晶配向剤を塗布して樹脂膜を形成し、当該樹脂膜の表面に配向処理を行うことにより形成することができる。なお、液晶配向膜は、上記の方法以外に、一軸延伸法、ラングミュア・プロジェクト法などで樹脂膜を得ることにより、形成することもできる。

【0013】電極基板1の他面1B側に設けられた偏光板4および対向基板5の他面5B側に設けられた偏光板7としては、例えば、ポリビニルアルコールを延伸配向させながらヨウ素を吸収させて形成される偏光板(以下「H膜」という)、酢酸セルロース保護膜によりH膜を挟んで形成される偏光板などを挙げることができる。偏光板4は、その偏光方向が電極基板1の一面1Aに形成された液晶配向膜3の配向処理方向と一致または直交す

るように貼り合わせられ、偏光板7は、その偏光方向が対向基板5の一面5Aに形成された液晶配向膜6の配向処理方向と一致または直交するように貼り合わせられている。

【0014】この液晶表示素子においては、液晶配向膜3におけるラビング方向と液晶配向膜6における配向処理方向が直交または逆平行となるように、電極基板1と対向基板5とが対向配置され、電極基板1と対向基板5とにより液晶層8が挟持されている。

【0015】液晶層8を構成する液晶としては、ネマティック型液晶およびスメクティック型液晶を挙げることができる。その中でもネマティック型液晶が好ましく、例えばシフベース系液晶、アゾキシ系液晶、ビフェニル系液晶、フェニルシクロヘキサン系液晶、エステル系液晶、ターフェニル系液晶、ビフェニルシクロヘキサン系液晶、ピリミジン系液晶、ジオキサン系液晶、ビシクロオクタン系液晶、キュバン系液晶などを用いることができる。また、これらの液晶に、例えばコレステルクロライド、コレステリルノナエート、コレステリルカーボネートなどのコレステリック型液晶や商品名「C-15」「CB-15」(メルク社製)として販売されているようなカイラル剤などを添加して使用することもできる。さらに、p-デシロキシベンジリデン-p-アミノ-2-メチルブチルシンナメートなどの強誘電性液晶も使用することができる。

【0016】上記のような構成の液晶表示素子は、例えば下記の方法によって製造することができる。

【0017】(1)一定の間隔でパターンニングされた駆動用の電極2が設けられた電極基板1の一面1Aに窒化シリコンなどからなる絶縁膜9を形成する。次いで、形成された絶縁膜9上に、例えばロールコート法、スピンナー法、印刷法などの方法によって液晶配向剤を塗布し、塗布面を加熱することにより樹脂膜を形成する。ここで、加熱温度は80~250℃とされ、好ましくは120~200℃とされる。形成される樹脂膜の膜厚は、通常0.001~1μmであり、好ましくは0.005~0.5μmである。

【0018】絶縁膜9上に形成された樹脂膜面を、例えばナイロン、レーヨン、コットンなどの繊維からなる布を巻き付けたロールで一定方向に擦るラビング処理を行う。これにより、液晶分子の配向能が樹脂膜に付与されて液晶配向膜3となる。なお、ラビング処理時に発生する微粉体(異物)を除去して表面を清浄な状態とするために、形成された液晶配向膜をイソプロピルアルコールなどによって洗浄することが好ましい。

【0019】(2)上記(1)と同様にして、対向基板5の一面5Aに液晶配向剤を塗布し、塗布面を加熱乾燥して樹脂膜を形成し、樹脂膜面のラビング処理を行うことにより、対向基板5の一面5Aに液晶配向膜6を形成する。

【0020】(3) 電極基板1と対向基板5とを、液晶配向膜3と液晶配向膜6における配向処理方向、すなわちラビング方向が直交または逆平行となるよう間隙(セルギャップ)を介して対向させ、2枚の基板の周辺部をシール剤を用いて貼り合わせ、基板の内表面(一面1A、一面5A)およびシール剤により区画されたセルギャップ内に液晶を注入充填し、注入孔を封止して液晶セルを構成する。そして、液晶セルの外表面(他面1B、他面5B)に、偏光方向がそれぞれの基板(電極基板1、対向基板5)の液晶配向膜(液晶配向膜3、液晶配向膜6)のラビング方向と一致または直交するように偏光板(偏光板4、偏光板7)を貼り合わせることににより液晶表示素子が得られる。ここに、シール剤としては、例えば硬化剤およびスペーサーとしての酸化アルミニウム球を含有するエポキシ樹脂などを用いることができる。

【0021】本発明の液晶表示素子は、横電界制御方式による液晶表示素子であって、電極基板の一面に形成された液晶配向膜(図1における液晶配向膜3)による液晶分子のプレチルト角が $1^\circ$ 以下である点に特徴を有するものである。液晶分子のプレチルト角が $1^\circ$ 以下とすることにより、視野角依存性が小さくて広い視野角範囲(例えば $\pm 65^\circ$ 以上)において良好な表示状態を確保することができる。また、かかる観点から、対向基板の一面に形成された液晶配向膜(図1における液晶配向膜6)による液晶分子のプレチルト角も $1^\circ$ 以下であることが好ましい。

【0022】液晶分子のプレチルト角を制御しやすい液晶配向膜を構成する樹脂として、①特定テトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物とを反応させて得られるポリアミミック酸(以下「ポリアミミック酸A」ともいう)、②ポリアミミック酸Aを脱水閉環して得られるイミド化重合体(以下「イミド化重合体B」ともいう)、③特定テトラカルボン酸二無水物とジイソシアネート化合物とを反応させて得られるポリイミド(以下「ポリイミドC」ともいう)から選ばれる少なくとも1種の重合体からなることが好ましい。特定テトラカルボン酸二無水物を用いることにより、残像が生じにくい液晶表示素子を得ることができる。

【0023】<ポリアミミック酸A>液晶配向膜を構成する樹脂として好適に使用することのできるポリアミミック酸Aは、特定テトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物とを反応させることにより得られる。

【0024】ポリアミミック酸Aの合成に用いられる特定テトラカルボン酸二無水物としては、例えばブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 3-ジメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 3-ジクロロ-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロペンタ

ンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジシクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、3, 5, 6-トリカルボキシノルボルナン-2-酢酸二無水物、2, 3, 4, 5-テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフル) -3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸二無水物、ビシクロ[2, 2, 2]-オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物などの脂肪族または脂環式テトラカルボン酸二無水物; 1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5-メチル-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5-エチル-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-7-メチル-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-7-エチル-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-8-メチル-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-8-エチル-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5, 8-ジメチル-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオンなどのベンゼン環を有する脂肪族テトラカルボン酸二無水物などを挙げるができる。これらの特定テトラカルボン酸二無水物は、単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0025】これらのうち、ブタンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、1, 3-ジメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-8-メチル-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオンおよび1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5, 8-ジメチル-5-

(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル) - ナフト [1, 2-c] フラン-1, 3-ジオンは、これらを含する液晶配向剤が、保存安定性に優れたものとなることから特に好ましい。

【0026】ポリアミック酸Aの合成に用いられるジアミン化合物としては、例えば1, 2-フェニレンジアミン、3-メチル-1, 2-フェニレンジアミン、4-メチル-1, 2-フェニレンジアミン、4, 5-ジメチル-1, 2-フェニレンジアミン、3-エチル-1, 2-フェニレンジアミン、3-メチル-1, 2-フェニレンジアミン、4-エチル-1, 2-フェニレンジアミン、4, 5-ジエチル-1, 2-フェニレンジアミン、3-メトキシ-1, 2-フェニレンジアミン、4-メトキシ-1, 2-フェニレンジアミン、4, 5-ジメトキシ-1, 2-フェニレンジアミン、3-エトキシ-1, 2-フェニレンジアミン、4-エトキシ-1, 2-フェニレンジアミン、3-クロロ-1, 2-フェニレンジアミン、4-クロロ-1, 2-フェニレンジアミン、3-フルオロ-1, 2-フェニレンジアミン、4-フルオロ-1, 2-フェニレンジアミン、1, 3-フェニレンジアミン、2-メチル-1, 3-フェニレンジアミン、4-メチル-1, 3-フェニレンジアミン、5-メチル-1, 3-フェニレンジアミン、2-エチル-1, 3-フェニレンジアミン、4-エチル-1, 3-フェニレンジアミン、5-エチル-1, 3-フェニレンジアミン、2-メトキシ-1, 3-フェニレンジアミン、4-メトキシ-1, 3-フェニレンジアミン、5-メトキシ-1, 3-フェニレンジアミン、4-エトキシ-1, 3-フェニレンジアミン、5-エトキシ-1, 3-フェニレンジアミン、4-クロロ-1, 3-フェニレンジアミン、5-クロロ-1, 3-フェニレンジアミン、4-フルオロ-1, 3-フェニレンジアミン、5-フルオロ-1, 3-フェニレンジアミン、1, 4-フェニレンジアミン、2-メチル-1, 4-フェニレンジアミン、2, 3-ジメチル-1, 4-フェニレンジアミン、2, 5-ジメチル-1, 4-フェニレンジアミン、2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンジアミン、2, 3-ジエチル-1, 4-フェニレンジアミン、2, 5-ジエチル-1, 4-フェニレンジアミン、2, 6-エチル-1, 4-フェニレンジアミン、2-メトキシ-1, 4-フェニレンジアミン、2-エトキシ-1, 4-フェニレンジアミン、2-クロロ-1, 4-フェニレンジアミン、2, 3-ジクロロ-1, 4-フェニレンジアミン、2, 5-ジクロロ-1, 4-フェニレンジアミン、2, 6-ジクロロ-1, 4-フェニレンジアミン、2-フルオロ-1, 4-フェニレンジアミン、2, 3-ジフルオロ-1, 4-フェニレンジアミン、2, 5-ジフルオロ-1, 4-フェニレンジアミン、2, 6-ジフルオロ-1, 4-フェニレンジアミン、1, 5-ジアミノナフタレン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2,

2', 5, 5'-テトラクロロ-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノ-5, 5'-ジメトキシビフェニル、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、9, 9'-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、4, 4'-(p-フェニレンイソプロピリデン)ビスアニリン、4, 4'-(m-フェニレンイソプロピリデン)ビスアニリン、2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルエタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、9, 9'-ビス(4-アミノフェニル)-10-ヒドロアントラセン、4, 4'-メチレンビス(2-クロロアニリン)、2, 2'-ビス[4-(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ビス[(4-アミノ-2-トリフルオロメチル)フェノキシ]オクタフルオロビフェニル、2, 7-ジアミノフルオレン、5-アミノ-1-(4'-アミノフェニル)-1, 3, 3-トリメチルインダダン、6-アミノ-1-(4'-アミノフェニル)-1, 3, 3-トリメチルインダダンなどを挙げることができる。これらのジアミン化合物は、単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0027】これらのうち、1, 4-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、4, 4'-(p-フェニレンイソプロピリデン)ビスアニリンおよび9, 9'-ビス(4-アミノフェニル)フルオレンが特に好ましい。

【0028】ポリアミック酸Aの合成反応に供される特定テトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物の使用割合は、ジアミン化合物に含まれるアミノ基1当量に対して、特定テトラカルボン酸二無水物の酸無水物基が0.2~2当量となる割合が好ましく、さらに好ましくは0.3~1.2当量となる割合である。

【0029】ポリアミック酸Aの合成反応は、有機溶媒

中において、通常0～150℃、好ましくは0～100℃の温度条件下で1～48時間行われる。なお、反応条件により、ポリアミック酸Aの一部がイミド化されたものとなる場合があるが、本発明を構成する液晶配向膜を形成する樹脂として使用することに何ら問題はない。この反応に用いられる有機溶媒としては、反応生成物であるポリアミック酸Aを溶解し得るものであれば特に制限はなく、例えばN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、γ-ブチロラクトン、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホトリアミドなどの非プロトン系極性溶媒；m-クレゾール、キシレノール、フェノール、ハロゲン化フェノールなどのフェノール系溶媒を挙げることができる。また、有機溶媒の使用量は、通常、テトラカルボン酸二無水物およびジアミン化合物の総量が、反応溶液の全量に対して0.1～30重量%になるような量であることが好ましい。

【0030】なお、この有機溶媒には、ポリアミック酸Aの貧溶媒であるアルコール類、ケトン類、エステル類、エーテル類、ハロゲン化炭化水素類、炭化水素類を、生成するポリアミック酸Aが析出しない程度の割合で併用することができる。かかる貧溶媒としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、シュウ酸ジエチル、マロン酸ジエチル、ジエチルエーテル、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコール-n-プロピルエーテル、エチレングリコール-i-プロピルエーテル、エチレングリコール-n-ブチルエーテル、エチレングリコール-n-ヘキシルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、エチレングリコール-n-プロピルエーテルアセテート、エチレングリコール-i-プロピルエーテルアセテート、エチレングリコール-n-ブチルエーテルアセテート、エチレングリコール-n-ヘキシルエーテルアセテート、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、

2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、1,4-ジクロロブタン、トリクロロエタン、クロルベンゼン、o-ジクロルベンゼン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどを挙げることができる。これらは単独でまたは2種以上組み合わせる用いることができる。

【0031】＜イミド化重合体B＞液晶配向膜を構成する樹脂として好適に使用することのできるイミド化重合体Bは、下記方法（1）または方法（2）により調製することができる。このイミド化重合体Bは、通常ポリイミドまたはポリイソイミドである。

【0032】方法（1）：上記のポリアミック酸Aを加熱する。この方法における反応温度は、通常60～250℃とされ、好ましくは100～170℃とされる。反応温度が60℃未満ではイミド化反応が十分に進行せず、反応温度が250℃を超えると得られるポリイミドの分子量が低下することがある。

【0033】方法（2）：ポリアミック酸Aを有機溶媒に溶解し、この溶液中に脱水剤および脱水開環触媒を添加し必要に応じて加熱することにより、脱水開環（イミド化反応）させる。この方法において、脱水剤としては、例えば無水酢酸、無水プロピオン酸、無水トリフルオロ酢酸などの酸無水物を用いることができる。脱水剤の使用量は、ポリアミック酸Aの繰り返し単位1モルに対して1.5～2.0モルとするのが好ましい。また、脱水開環触媒としては、例えばビリジン、コリジン、ルチジン、トリエチルアミンなどの第3級アミンを用いることができるが、これらに限定されるものではない。脱水開環触媒の使用量は、使用する脱水剤1モルに対して0.5～1.0モルとするのが好ましい。なお、脱水開環反応に用いられる有機溶媒としては、ポリアミック酸Aの合成に用いられるものとして例示した有機溶媒を挙げることができる。脱水開環反応の反応温度は、通常0～180℃、好ましくは60～150℃とされる。なお、上記イミド化反応の反応条件をコントロールすることによって、イミド化率を任意に調整することができる。

【0034】＜ポリイミドC＞液晶配向膜を構成する樹脂として好適に使用することのできるポリイミドCは、上記イミド化重合体Bのポリイミドと実質的に同一の化学構造を有するものであり、特定テトラカルボン酸二無水物とジイソシアネート化合物とを混合し、必要に応じて加熱して縮合させることにより調製することができる。

【0035】ポリイミドCの合成に用いられるジイソシアネート化合物としては、例えばヘキサメチレンジイソ



シアネートなどの脂肪族ジイソシアネート化合物；シクロヘキサンジイソシアネートなどの脂環式ジイソシアネート化合物；ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、ジフェニルエーテル-4, 4'-ジイソシアネート、ジフェニルスルホン-4, 4'-ジイソシアネート、ジフェニルスルフィド-4, 4'-ジイソシアネート、1, 2-ジフェニルエタン-p, p'-ジイソシアネート、2, 2-ジフェニルプロパン-p, p'-ジイソシアネート、2, 2-ジフェニル-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン-p, p'-ジイソシアネート、2, 2-ジフェニルブタン-p, p'-ジイソシアネート、ジフェニルジクロロメタン-4, 4'-ジイソシアネート、ジフェニルフルオロメタン-4, 4'-ジイソシアネート、ベンゾフェノン-4, 4'-ジイソシアネート、N-フェニル安息香酸アミド-4, 4'-ジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート化合物を挙げることができ、これらは、単独または2種以上組み合わせる用いることができる。なお、この反応には特に触媒は必要とされず、反応温度は、通常50～200℃、好ましくは100～160℃である。

【0036】液晶配向膜を構成するポリアミック酸A、イミド化重合体BおよびポリイミドCは、末端修飾型のものであってもよい。この末端修飾型のポリアミック酸およびポリイミドは、その分子量が好適な範囲に調節され、末端修飾型の重合体を含有させることにより、本発明の効果が損われることなく液晶配向剤の塗布特性などを改善することができる。このような末端修飾型の重合体は、ポリアミック酸またはポリイミドを合成する際に、酸一無水物、モノアミン化合物、モノイソシアネート化合物などを反応系に添加することにより合成することができる。ここで、酸一無水物としては、例えば無水マレイン酸、無水フタル酸、無水イタコン酸、n-デシルサクシニック酸無水物、n-ドデシルサクシニック酸無水物、n-テトラデシルサクシニック酸無水物、n-ヘキサデシルサクシニック酸無水物、n-オクタデシルサクシニック酸無水物などを挙げることができ、モノアミン化合物としては、例えばアニリン、シクロヘキシルアミン、n-ブチルアミン、n-ペンチルアミン、n-ヘキシルアミン、n-ヘプチルアミン、n-オクチルアミン、n-ノニルアミン、n-デシルアミン、n-ウンデシルアミン、n-ドデシルアミン、n-トリデシルアミン、n-テトラデシルアミン、n-ペンタデシルアミン、n-ヘキサデシルアミン、n-ヘプタデシルアミン、n-オクタデシルアミン、n-エイコシルアミンなどを挙げることができ、モノイソシアネート化合物としては、フェニルイソシアネート、ナフチルイソシアネートなどを挙げることができる。

【0037】液晶配向膜を構成するポリアミック酸A、イミド化重合体BおよびポリイミドCは、その対数粘度( $\eta_{ln}$ )の値が通常0.05～10dl/gであるこ

とが好ましく、さらに好ましくは0.05～5dl/gとされる。なお、この明細書における対数粘度( $\eta_{ln}$ )の値は、N-メチル-2-ピロリドンを用い、濃度が0.5g/100ミリリットルである溶液について30℃で粘度の測定を行い、下記数式によって求められるものである。

【0038】

【数1】

$$\eta_{ln} = \frac{\ln(\text{溶液流下時間} / \text{溶媒流下時間})}{(\text{ポリマーの重量濃度})}$$

【0039】＜液晶配向剤＞電極基板および対向基板における液晶配向膜は、それぞれの基板の一面に液晶配向剤を塗布し、塗布面を加熱乾燥して樹脂膜を形成し、樹脂膜表面のラビング処理を行うことにより形成することができる。かかる液晶配向剤は、以上詳述したポリアミック酸A、イミド化重合体BおよびポリイミドCから選ばれる少なくとも1種の重合体を有機溶媒に溶解させることにより調製することができる。

【0040】上記重合体を溶解させる有機溶媒としては、これらを溶解できるものであれば特に制限されるものではなく、例えば、ポリアミック酸Aの合成反応に用いられるものとして例示した溶媒を挙げることができる。また、ポリアミック酸Aの合成反応の際に併用することができるものとして例示した貧溶媒も適宜選択して併用することができる。

【0041】液晶配向剤における重合体濃度は、通常0.1～20重量%とされ、好ましくは0.5～10重量%である。重合体濃度が0.1重量%未満である場合には、塗膜（樹脂膜）の膜厚が過小となって良好な液晶配向膜を得ることができず、重合体濃度が20重量%を超える場合には、塗膜の膜厚が過大となって良好な液晶配向膜を得ることができず、また、液晶配向剤の粘性が増大して塗布特性が劣るものとなる。

【0042】また、液晶配向剤には、形成される液晶配向膜の基板に対する密着性をさらに向上させることを目的として官能性シラン含有化合物が含有されていてもよい。かかる官能性シラン含有化合物としては、例えば3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-アミノプロピルトリメトキシシラン、2-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-トリエトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、N-トリメトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、10-



トリメトキシシリル-1, 4, 7-トリアザデカン、10-トリエトキシシリル-1, 4, 7-トリアザデカン、9-トリメトキシシリル-3, 6-ジアザノニルアセテート、9-トリエトキシシリル-3, 6-ジアザノニルアセテート、N-ベンジル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-ベンジル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-ビス(オキシエチレン)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-ビス(オキシエチレン)-3-アミノプロピルトリエトキシシランなどを挙げることができる。

#### 【0043】

【実施例】以下、本発明を実施例により、さらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。なお、以下の実施例および比較例において

作製された液晶表示素子についての評価項目および評価方法を以下に示す。

【0044】〔液晶配向性〕液晶表示素子に電圧を印加・解除したときの液晶セル中における異常ドメインの有無を偏光顕微鏡で観察し、異常ドメインのない場合を「良好」と判定した。

【0045】〔液晶分子のプレチルト角〕「T. J. Schiffer, et al., J. Appl. Phys., vol. 19, 2013 (1980)」に記載の方法に準拠して測定した。

【0046】〔視野角依存性〕表示画面において反転画像が生じず、下記数式によって求められるコントラストの値が10以上である視野角範囲を、上下方向および左右方向のそれぞれについて測定した。

#### 【0047】

#### 【数2】

$$\text{コントラスト} = \frac{\text{電圧無印加時の液晶表示素子の透過率}}{\text{10V印加時の液晶表示素子の透過率}}$$

【0048】〔残留電圧の測定〕液晶表示素子に10Vの直流電圧を1時間印加した後、電圧の印加を解除し、液晶セルに残留する電圧を測定した。この残留電圧が大きいほど表示画面に残像が生じやすい。

【0049】〔合成例1〕2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物44.83g(0.20モル)と4, 4'-ジアミノジフェニルメタン39.65g(0.20モル)とをN-メチル-2-ピロリドン565gに溶解させ、この溶液を60℃で6時間反応させた。次いで、得られた反応溶液を大過剰のメチルアルコールに注いで、反応生成物を沈殿させた。その後、沈殿物を分離してメチルアルコールで洗浄し、減圧下40℃で15時間乾燥させることにより、対数粘度( $\eta_{ln}$ )が1.47dl/gであるポリアミック酸〔これを「ポリアミック酸(A-1)」とする。〕79.2gを得た。

【0050】〔合成例2〕合成例1で得られたポリアミック酸(A-1)40.0gをN-メチル-2-ピロリドン800gに溶解させ、ピリジン35.2gと無水酢酸27.6gとを添加して110℃で4時間イミド化反応させた。次いで、合成例1と同様に、反応生成物の沈殿・分離・洗浄・乾燥を行うことにより、対数粘度( $\eta_{ln}$ )が1.49dl/gであるイミド化重合体〔これを「イミド化重合体(B-1)」とする。〕38.6gを得た。

【0051】〔合成例3〕4, 4'-ジアミノジフェニルメタンに代えて1, 4-フェニレンジアミン21.63g(0.20モル)を使用したこと以外は合成例1と同様に、対数粘度( $\eta_{ln}$ )が1.49dl/gであるポリアミック酸〔これを「ポリアミック酸(A-2)」とする。〕62.4gを得た。次いで、ポリアミ

ック酸(A-1)に代えてポリアミック酸(A-2)40.0gを使用したこと以外は合成例2と同様に、対数粘度( $\eta_{ln}$ )が1.53dl/gであるイミド化重合体〔これを「イミド化重合体(B-2)」とする。〕38.5gを得た。

【0052】〔合成例4〕4, 4'-ジアミノジフェニルメタンに代えて4, 4'-(p-フェニレンイソプロピリデン)ビスアニリン68.90g(0.20モル)を使用したこと以外は合成例1と同様に、対数粘度( $\eta_{ln}$ )が1.15dl/gであるポリアミック酸〔これを「ポリアミック酸(A-3)」とする。〕106.9gを得た。次いで、ポリアミック酸(A-1)に代えてポリアミック酸(A-3)40.0gを使用したこと以外は合成例2と同様に、対数粘度( $\eta_{ln}$ )が1.23dl/gであるイミド化重合体〔これを「イミド化重合体(B-3)」とする。〕37.5gを得た。

【0053】〔合成例5〕4, 4'-ジアミノジフェニルメタンに代えて9, 9'-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン69.69g(0.20モル)を使用したこと以外は合成例1と同様に、対数粘度( $\eta_{ln}$ )が1.17dl/gであるポリアミック酸〔これを「ポリアミック酸(A-4)」とする。〕107.6gを得た。次いで、ポリアミック酸(A-1)に代えてポリアミック酸(A-4)40.0gを使用したこと以外は合成例2と同様に、対数粘度( $\eta_{ln}$ )が1.28dl/gであるイミド化重合体〔これを「イミド化重合体(B-4)」とする。〕37.6gを得た。

【0054】〔合成例6〕2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物に代えてブタンテトラカルボン酸二無水物39.62g(0.20モル)を使用し

たこと以外は合成例1と同様にして対数粘度( $\eta_{ln}$ )が0.81dl/gであるポリアミク酸〔これを「ポリアミク酸(A-5)」とする。〕72.9gを得た。次いで、ポリアミク酸(A-1)に代えてポリアミク酸(A-5)40.0gを使用したこと以外は合成例2と同様にして、対数粘度( $\eta_{ln}$ )が0.95dl/gであるイミド化重合体〔これを「イミド化重合体(B-5)」とする。〕36.6gを得た。

【0055】〔合成例7〕2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物に代えて1, 3-ジメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物44.82g(0.20モル)を使用したこと以外は合成例1と同様にして対数粘度( $\eta_{ln}$ )が0.85dl/gであるポリアミク酸〔これを「ポリアミク酸(A-6)」とする。〕8.03gを得た。

【0056】〔合成例8〕2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物に代えて1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオン60.05g(0.20モル)を使用したこと以外は合成例1と同様にして対数粘度( $\eta_{ln}$ )が0.96dl/gであるポリアミク酸〔これを「ポリアミク酸(A-7)」とする。〕90.7gを得た。次いで、ポリアミク酸(A-1)に代えてポリアミク酸(A-7)40.0gを使用したこと以外は合成例2と同様にして、対数粘度( $\eta_{ln}$ )が1.12dl/gであるイミド化重合体〔これを「イミド化重合体(B-7)」とする。〕36.1gを得た。

【0057】〔合成例9〕2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物に代えて1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-8-メチル-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオン62.85g(0.20モル)を使用したこと以外は合成例1と同様にして対数粘度( $\eta_{ln}$ )が0.88dl/gであるポリアミク酸〔これを「ポリアミク酸(A-8)」とする。〕91.4gを得た。次いで、ポリアミク酸(A-1)に代えてポリアミク酸(A-8)40.0gを使用したこと以外は合成例2と同様にして、対数粘度( $\eta_{ln}$ )が1.02dl/gであるイミド化重合体〔これを「イミド化重合体(B-8)」とする。〕36.0gを得た。

【0058】〔合成例10〕2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物に代えてベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物64.45g(0.20モル)を使用したこと以外は合成例1と同様にして対数粘度( $\eta_{ln}$ )が1.73dl/gであるポリアミク酸〔これを「ポリアミク酸(A-9)」とする。〕101.2gを得た。

【0059】〔合成例11〕2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物44.83g(0.20モル)とジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート50.05g(0.20モル)とをN-メチル-2-ピロリドン565gに溶解させ、この溶液を170℃で3時間反応させた。次いで、合成例1と同様にして、反応生成物の沈殿・分離・洗浄・乾燥を行うことにより、対数粘度( $\eta_{ln}$ )が0.98dl/gであるポリイミド〔これを「ポリイミド(C-1)」とする。〕70.6gを得た。

【0060】〔比較合成例1〕2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物に代えてピロメリット酸二無水物43.62g(0.20モル)を使用したこと以外は合成例1と同様にして対数粘度( $\eta_{ln}$ )が1.75dl/gであるポリアミク酸〔これを「ポリアミク酸(a-1)」とする。〕81.2gを得た。

#### 【0061】＜実施例1＞

(1) 液晶配向剤の調製：合成例1で得られたポリアミク酸(A-1)5.0gを、N-メチル-2-ピロリドン90重量%と3-エトキシプロピオン酸エチル10重量%とからなる混合溶媒に溶解させて、固形分濃度4重量%の溶液を得、この溶液を孔径1 $\mu$ mのフィルターで濾過することにより液晶配向剤を調製した。

#### 【0062】(2) 液晶表示素子の作製：

① 40 $\mu$ mの間隔でパターンニングされたクロム電極が設けられているハウケイ酸ガラスよりなる基板(電極基板)の一面に、スパッタリングによって窒化シリコンからなる厚さ1500Åの絶縁膜を積層形成した。

【0063】② 絶縁膜が積層形成された前記電極基板の一面に、上記のようにして調製された液晶配向剤を塗布用印刷機を用いて塗布し、180℃で1時間乾燥することにより乾燥膜厚0.05 $\mu$ mの樹脂膜を形成した。次いで、形成された樹脂膜の表面を、レーヨン製の布を巻き付けたロールを備えたラビングマシンを用いてラビング処理を施すことにより液晶配向膜を形成した。ここに、ラビング処理は、ロールの回転数500rpm、ステージの移動速度1cm/秒とした。なお、ラビング処理を施した後、形成された液晶配向膜をイソプロピルアルコールにより洗浄した。

【0064】③ ハウケイ酸ガラスよりなる基板(対向基板)の一面に、上記②と同様にして、液晶配向剤の塗布および塗膜の乾燥を行って樹脂膜を得、当該樹脂膜の表面にラビング処理を施すことにより液晶配向膜を形成した。

【0065】④ 上記のようにして液晶配向膜が形成された電極基板および対向基板のそれぞれの外縁部に、直径2 $\mu$ mの酸化アルミニウム球を含有するエポキシ樹脂系接着剤をスクリーン印刷法により塗布した後、それぞれの基板の液晶配向膜が相対し、しかも、それぞれの基板の液晶配向膜のラビング方向が直交するように、電極

基板と対向基板とを間隙を介して対向配置し、外縁部同士を当接させて圧着して接着剤を硬化させた。

【0066】⑤ 基板の内表面（それぞれの基板の一面）およびシール剤により区画されたセルギャップ内に、ネマティック型液晶「MLC-2012」（メルク社製）を注入充填し、次いで、注入孔をエポキシ系接着剤で封止して液晶セルを構成した。その後、液晶セルの外表面（それぞれの基板の他面）に、偏光方向が当該基板の一面に形成された液晶配向膜のラビング方向と一致するように偏光板を貼り合わせることで、液晶分子のプレチルト角が $0.8^\circ$ である液晶表示素子を作製した。

【0067】本実施例により作製された液晶表示素子は、電圧を印加・解除したときに液晶セル中に異常ドメインが認められず、良好な液晶配向性を有するものであった。また、良好な表示を維持できる視野角範囲は、左右方向で $\pm 70^\circ$ 、上下方向で $\pm 70^\circ$ であり、この液晶表示素子は、視野角依存性が小さくて広い範囲にわたり良好な表示状態を確保することのできるものであった。さらに、残留電圧が $0.12\text{V}$ と小さく、表示画面に残像が生じにくいものであった。評価結果を下記表1に示す。

【0068】〔実施例2～11〕下記表1に示す処方に従って、ポリアミック酸（A-1）に代えて合成例2～

11で得られたポリアミック酸A、イミド化重合体BまたはポリイミドCを使用したこと以外は実施例1と同様にして液晶配向剤を調製し、調製された液晶配向剤の各々を用いて電極基板および対向基板上に液晶配向膜を形成したこと以外は実施例1と同様にして本発明の液晶表示素子を作製した。このようにして作製された本発明の液晶表示素子について、液晶分子のプレチルト角の測定、液晶配向性の評価、視野角範囲の測定（視野角依存性の評価）および残留電圧の測定（残像の生じやすさの評価）を行った。評価結果を下記表1に併せて示す。

【0069】〔比較例1〕ポリアミック酸（A-1）に代えて比較合成例1で得られたポリアミック酸（a-1）を使用したこと以外は実施例1と同様にして液晶配向剤を調製し、当該液晶配向剤を用いて電極基板および対向基板上に液晶配向膜を形成したこと以外は実施例1と同様にして液晶表示素子を作製した。このようにして作製された液晶表示素子について、液晶分子のプレチルト角の測定、液晶配向性の評価、視野角範囲の測定（視野角依存性の評価）および残留電圧の測定（残像の生じやすさの評価）を行った。評価結果を下記表1に併せて示す。

【0070】

【表1】

		液晶配向剤の調製に使用したポリアミック酸またはポリイミド	液晶分子のプレチルト角	液晶配向性	視野角範囲 ( $^\circ$ )		残留電圧 (V)
					左右	上下	
実施例	1	ポリアミック酸 (A-1)	$0.8^\circ$	良好	$\pm 70$	$\pm 70$	0.12
	2	イミド化重合体 (B-1)	$0.9^\circ$	良好	$\pm 68$	$\pm 68$	0.13
	3	イミド化重合体 (B-2)	$0.9^\circ$	良好	$\pm 68$	$\pm 67$	0.11
	4	イミド化重合体 (B-3)	$0.4^\circ$	良好	$\pm 73$	$\pm 72$	0.19
	5	イミド化重合体 (B-4)	$0.2^\circ$	良好	$\pm 73$	$\pm 73$	0.18
	6	イミド化重合体 (B-5)	$0.7^\circ$	良好	$\pm 70$	$\pm 70$	0.18
	7	ポリアミック酸 (A-8)	$0.8^\circ$	良好	$\pm 70$	$\pm 70$	0.14
	8	イミド化重合体 (B-7)	$0.9^\circ$	良好	$\pm 69$	$\pm 70$	0.19
	9	イミド化重合体 (B-8)	$0.7^\circ$	良好	$\pm 71$	$\pm 71$	0.13
	10	ポリアミック酸 (A-9)	$0.9^\circ$	良好	$\pm 68$	$\pm 68$	1.05
	11	ポリイミド (C-1)	$0.9^\circ$	良好	$\pm 67$	$\pm 67$	0.25
比較例	1	ポリアミック酸 (a-1)	1.5	良好	$\pm 65$	$\pm 53$	1.12

【0071】

【発明の効果】本発明の液晶表示素子は、横電界制御方式でありながら、視野角依存性が小さく、広い視野角範囲にわたって良好な表示状態を確保することができ、しかも、電圧の印加を解除した後における残留電圧が小さいために表示画面に残像が生じにくく、コントラストの高い優れた表示性能を有するものである。

【0072】なお、本発明の液晶表示素子を構成する液晶配向膜に対して、例えば特開平6-222366号公報や特開平6-281937号公報に示されているよう

な紫外線を照射することによってプレチルト角を変化させるような処理、特開平5-107544号公報に示されているようなラビング処理を施した液晶配向膜の表面にレジスト膜を部分的に形成し、先のラビング処理と異なる方向にラビング処理を行った後にレジスト膜を除去して、液晶配向膜の配向能を変化させるような処理を行うことによって、液晶表示素子の視野角依存性をさらに小さくすることが可能である。

【0073】本発明の液晶表示素子は、種々の装置に有効に使用することができ、例えば卓上計算機、腕時計、

置時計、計数表示板、ワードプロセッサ、パーソナルコンピュータ、液晶テレビなどの液晶表示装置として好適に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

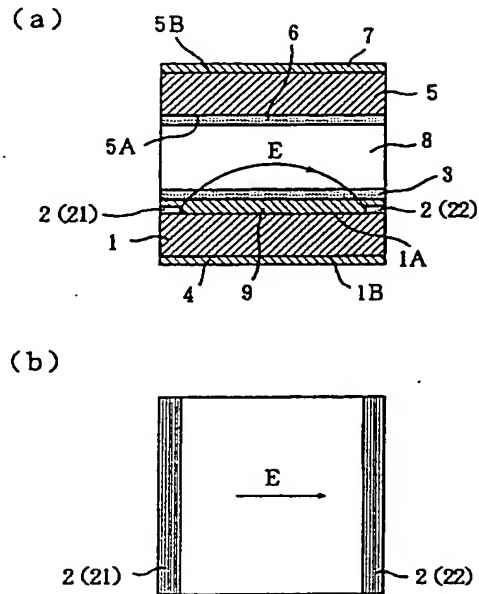
【図1】本発明の液晶表示素子の主要部の構成を示すセル側断面図およびセル正面図である。

【符号の説明】

1 電極基板  
2 電極

2 1 共通電極  
2 2 画素電極  
3 液晶配向膜  
4 偏光板  
5 対向基板  
6 液晶配向膜  
8 液晶層  
9 絶縁膜

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 六鹿 泰顕  
東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内

(72)発明者 松木 安生  
東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内